

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen:  
22 Anmeldetag:  
43 Offenlegungstag:

P 31 29 580.0  
28. 7. 81  
24. 6. 82

Behördeneigentum

DE 31 29 580 A 1

30 Unionspriorität: 27 28 31  
28.07.80 US 172891

71 Anmelder:  
Varian Associates, Inc., 94303 Palo Alto, Calif., US

74 Vertreter:  
Reinländer, C., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Bernhardt, K., Dipl.-Ing.,  
Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:  
Abu-Shumays, Ahmad, Los Altos, Calif., US

53 »Spektrophotometer«

Eine Vorrichtung zur spektrophotometrischen Analyse einer Vielzahl diskreter Wellenlängenintervalle weist eine polychromatische Lichtquelle, ein Dispersions-Element, z.B. einen konkaven Gitter-Polychromator zur Zerlegung des Lichtes in gewünschte Wellenlängenkomponenten, eine entsprechende Anzahl von Austrittsschlitzern, die die Wellenlängenkomponenten zur Beleuchtung eines einzigen Detektors durchlassen, und einen rotierenden Chopper mit Öffnungen auf, die so verteilt sind, daß sie zu irgendeinem gegebenen Zeitpunkt während der Drehung des Choppers jeweils einen einzigen Austrittsschlitz freigeben.

(31 29 580)

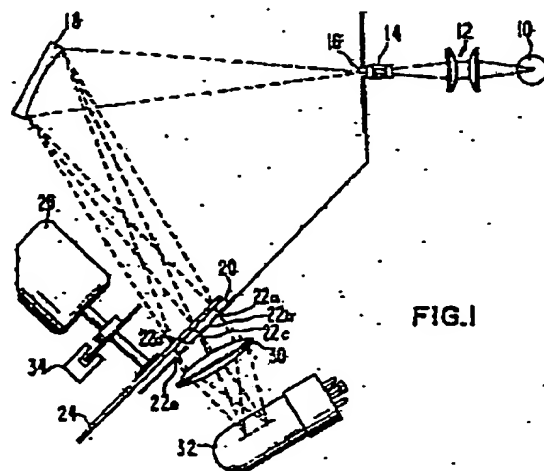


FIG.1

P A T E N T A N S P R O C H E

1. Spektrophotometer zum im wesentlichen gleichzeitigen Messen einer Vielzahl von Absorptions- bzw. Extinktionswerten von einer Probe bei einer entsprechenden Vielzahl von Wellenlängen, gekennzeichnet durch eine Transmissions-Probenzelle, eine polychromatische Lichtquelleneinrichtung, mit der ein Lichtteil von einer Quelle bei einer Vielzahl von Wellenlängen durch die Probenzelle hindurchgeschickt wird, Dispersionseinrichtungen zur Zerlegung des polychromatischen Lichtes, das durch die Probenzelle durchgelassen wird, in eine Vielzahl von Wellenlängenkomponenten, Einrichtungen zur sequentiellen Transmission selektierter Wellenlängenkomponenten durch Öffnungen; einen einzigen Detektor, der auf die durch die Öffnungen durchgelassenen selektierten Wellenlängenkomponenten anspricht und ein zeitabhängiges Signal erzeugt, das die Absorptions- bzw. Extinktionsinformation für jede Wellenlängenkomponente enthält, der von der Probenzelle hindurchgelassen wurde; Einrichtungen zur Extraktion der Absorptions- bzw. Extinktionsinformation für jede Wellenlängenkomponente aus dem zeitabhängigen Signal; und Einrichtungen zur Registrierung der Daten.
2. Spektrophotometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß weitere Einrichtungen vorgesehen sind, die einen weiteren Lichtteil aus der Lichtquelleneinrichtung durch eine weitere Probenzelle hindurch richten, und daß Einrichtungen vorgesehen sind, die den erstgenannten Lichtteil und den weiteren Lichtteil nacheinander der Dispersionseinrichtung zuführen.

3. Spektrophotometer nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Einrichtungen vorgesehen sind, die einen Teil des zeitabhängigen Signales entsprechend dem von der Probenzelle durchgelassenen Lichtteil, der der selektierten Wellenlängenkomponente entspricht, mit einem anderen Teil des zeitabhängigen Signales vergleichen, der einem selektierten Wellenlängenbestandteil des anderen Lichtteils entspricht, der von der weiteren Probenzelle durchgelassen ist.
4. Spektrophotometer nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Vergleichseinrichtungen vorgesehen sind, die den Teil des zeitabhängigen Signales mit einem anderen Teil des zeitabhängigen Signales vergleichen, wodurch ein Proben-Referenz-Vergleich erhalten wird.
5. Rotierender Chopper zum sequentiellen Durchlassen selektierter Teile einfallenden Lichtes, gekennzeichnet durch: eine rotierende Maske und Einrichtungen zur Erzeugung der Drehung; eine Vielzahl von Sektoren in der rotierenden Maske, von denen jeder ein bogenförmiges Öffnungs-Segment aufweist, das eine radiale Lage, eine radiale Breite und eine Bogenlänge hat, und eine feste Maske mit einem schmalen Schlitz, der sich radial erstreckt und Licht von irgendeiner der Öffnungen in der rotierenden Maske durchläßt; einen einzigen Detektor, der in Abhängigkeit von dem von den Öffnungen durchgelassenen Licht ein Signal erzeugt; und optische Fokussierungs-Einrichtungen, die das Licht aus der Vielzahl von radialen Lagen auf den Detektor fokussieren.
6. Spektrophotometer zum im wesentlichen gleichzeitigen Messen einer Vielzahl von Absorptions- bzw. Extinktionswerten von einer Probe bei einer entsprechenden Vielzahl von Wellenlängen, gekennzeichnet durch:

eine Transmissions-Probenzelle, eine polychromatische Lichtquelle-einrichtung, mit der ein Lichtteil von einer Quelle bei einer Vielzahl von Wellenlängen durch <sup>die</sup> Probenzelle hindurchgeschickt wird; Dispersionseinrichtungen zur Zerlegung des polychromatischen Lichtes, das durch die Probenzelle durchgelassen wird, in eine Vielzahl von Wellenlängenkomponenten; Einrichtungen zur sequentiellen Transmission der Wellenlängenkomponenten durch Öffnungen; rückstrahlende Einrichtungen, die die selektierten Wellenlängenkomponenten zurück durch die Öffnungen, die sequentiell durchlassenden Einrichtungen und die Dispersionseinrichtungen hindurchleiten, so daß der selektierte Wellenlängenbestandteil doppelt dispergiert wird; Einrichtungen, die die doppelt dispergierten selektierten Wellenlängenkomponenten <sup>von</sup> nicht-reflektierter Strahlung trennen; einen einzelnen Detektor, der auf die zweifach dispergierten, selektierten Wellenlängenkomponenten anspricht, die von den rückstrahlenden Einrichtungen reflektiert wurden, zur Erzeugung eines zeitabhängigen Signals, das die Absorptions- bzw. Extinktionsinformationen für jede Wellenlängenkomponente enthält; Einrichtungen, die aus der Zeitabhängigkeit des Signals die Absorptions- bzw. Extinktionsinformationen für jede Wellenlängenkomponente ableiten; und Einrichtungen, die die Information registrieren.

7. Spektrophotometer nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß weitere Einrichtungen vorgesehen sind, die einen weiteren Lichtteil aus der Lichtquelleinrichtung durch eine weitere Probenzelle hindurch richten, und daß Einrichtungen vorgesehen sind, die den erstgenannten Lichtteil und den weiteren Lichtteil nacheinander der Dispersionseinrichtung zuführen.
8. Spektrophotometer nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch Einrichtungen, die einen Teil des zeitabhängigen Signals, der mit dem einen selektierten Wellenlängenbestandteil des Teiles des Lichtes, der durch die Abtastzelle hindurch übertragen wurde, korrespondiert, mit dem anderen Teil des zeit-

abhängigen Signales vergleichen, der mit dem einen selektierten Wellenlängenbestandteil des anderen Teils des Lichtes korrespondierte, der durch die andere Abtastzelle hindurch übertragen wurde.

9. Spektrophotometer nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch Vergleichseinrichtungen, die den Teil des zeitabhängigen Signales mit dem anderen Teil des zeitabhängigen Signales vergleichen, wodurch ein Proben-Referenz-Vergleich erhalten wird.

**Reinländer  
&  
Bernhardt**

Patentanwälte · European Patent Attorneys

3129560

5

MONCHEN

V1 P537 D

Varian Associates, Inc.

Palo Alto, Cal., USA

---

Spektrophotometer

---

Priorität 28. Juli 1980

- USA -

Serial No. 172 891

## Technisches Gebiet

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Spektrophotometer und insbesondere auf Analysatoren für mehrfache diskrete Spektralbereiche.

## Stand der Technik

Viele analytische Verfahren erfordern eine photometrische Messung bei einer Anzahl von Wellenlängenintervallen. Wenn kontinuierliche Echtzeit-Absorptionsmessungen beispielsweise an einer strömenden Flüssigkeit durchgeführt werden, so ist die Datenerfassungszeit notwendigerweise sehr kurz. Ein spezifisches Beispiel solcher Anforderungen ist die Messung der Absorption im Eluat eines Flüssigkeits-Chromatographen.

Generell können die bekannten Instrumente in zwei Hauptgruppen eingeteilt werden. Die erste Gruppe enthält diejenigen Instrumente, die auf einem schnell durchsteuernden Monochromator mit Sweep durch den interessierenden Spektralbereich basieren. Die durchgesteuerte, d.h. wellenlängenvariable monochromatische Strahlung, die durch die Probe hindurchtritt, trifft auf einen geeigneten Detektor auf. Bei einem solchen Instrument erfolgen die bei einer kleinen Anzahl von vorbestimmten Wellenlängenintervallen geforderten Messungen mit einer zeitlichen Verzögerung, die durch die Sweeprate des Monochromators zwischen diesen gewünschten Wellenlängenintervallen bestimmt ist.

Die zweite Instrumentengruppe verwendet eine polychromatische Quelle mit Analysator(en), die eine Anzahl von diskreten Wellenlängenintervallen liefert, die an entsprechenden Ausgangsöffnungen verfügbar sind. Ein Feld von optischen Detektoren, die jeweils



den entsprechenden Wellenlängenintervallen zugehörig sind, liefert die benötigten photometrischen Daten. Ein derartiges System weist eine gute relative und absolute Empfindlichkeit auf, und zwar aufgrund der parallelen Datenerfassung in den verschiedenen Wellenlängenintervallen. Allerdings ist ein derartiges Instrument komplex und teuer, insbesondere wegen Redundanz der Komponenten. Separate Detektoren für nahe beieinander liegende interessierende Wellenlängen sind auch eine Ursache für konstruktive Schwierigkeiten.

#### Darstellung der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein billiges Gerät für eine schnelle photometrische Analyse einer Probe für eine kleine Anzahl von diskreten Wellenlängenintervallen zu schaffen.

Nach einem Merkmal der vorliegenden Erfindung beleuchtet ein Gitter-Polychromator einen Satz von Schlitzen zum Selektieren der entsprechenden gewünschten Wellenlängenintervalle.

Nach einer Weiterbildung der Erfindung legt ein rotierender Zerhacker oder Chopper nacheinander die Austrittsschlitze zum Durchtritt zur Beleuchtung eines einzigen Photodetektors frei.

Nach einer anderen Weiterbildung der Erfindung ist ein anderer sich drehender Zerhacker oder Chopper vorgesehen, der abwechselnd die einfallende polychromatische Strahlung auf eine Probenzelle und eine Referenzzelle richtet, wobei anschließend die von der Probenzelle und der Referenzzelle durchgelassene Strahlung so gerichtet wird, daß sie einem gemeinsamen optischen Weg für eine darauffolgende Analyse folgen.

Nach noch einer anderen Weiterbildung der Erfindung sind rückstrahlende Einrichtungen vorgesehen, die die sequentiell durchgelassenen Wellenlängenintervalle zurück über den optischen Weg zu einem Teiler leiten, der die so reflektierte Strahlung auf einen einzigen Photodetektor richtet.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen im Zusammenhang mit der Zeichnung beschrieben.

Es zeigt:

Fig. 1 eine schematische Darstellung eines bevorzugten optischen Systems der vorliegenden Erfindung;

Fig. 2 einen Unterbrecher bzw. Chopper der Fig. 1;

Fig. 3 eine Darstellung des mit dem System der Fig. 1 und 2 erhaltenen Signalverlaufs (Photostrom über Zeit);

Fig. 4 ein Doppelstrahlssystem;

Fig. 5 den mit dem System der Fig. 4 erhaltenen Signalverlauf (Photostrom über Zeit);

Fig. 6 eine Lochplatte für das Ausführungsbeispiel der Fig. 1 und 4;

Fig. 7 ein weiteres Ausführungsbeispiel;

und

Fig. 8 ein Ausführungsbeispiel mit Dispersion Null.

Fig 1. zeigt eine schematische Darstellung eines bevorzugten optischen Systems. Eine geeignete Lichtquelle 10, beispielsweise eine D2-Lampe wird durch ein Linsenpaar 12 kollimiert und durch eine Probenzelle 14 hindurch auf einen Eingangsschlitz 16 fokussiert. Das durchgelassene Licht fällt auf einen Analysator 18, der vorzugsweise ein konkaves Gitter ist. Licht mit verschiedenen Wellenlängen, das unter entsprechenden Winkeln zerlegt (gebeugt) ist, wird durch die Austrittsebene einer Schlitze definierenden Platte 20 an Schlitzpositionen 22a, 22b, 22 c ... durchgelassen. Zu einem gegebenen Zeitpunkt ist nur einer dieser Schlitze durch Öffnungen freigegeben, die in einem Zerkhacker bzw. Chopper 24, der von einem Motor 26 angetrieben wird, vorhanden sind. Der Chopper 24 ist deutlicher in Fig.2 gezeigt, woraus zu erkennen ist, daß er in eine Anzahl von Winkelintervallen oder Sektoren eingeteilt ist, von denen jeder eine Öffnung bildet, die einen entsprechenden Schlitz 22a, 22b ... beleuchtet, wenn die entsprechende Öffnung 28a, 28b ... hiermit ausgefluchtet ist. Ein Sektor, an dem keine Öffnung vorgesehen ist, liefert eine Dunkelstromhintergrund-Probe. Der Motor 26 wird so mit Energie versorgt, daß der Chopper 24 mit gleichförmiger Winkelgeschwindigkeit dreht. Das aus den entsprechenden Schlitzen 22 austretende Licht wird durch eine Linse 30 auf die Photokathode eines Detektors 32 fokussiert, der beispielsweise ein Photomultiplier ist.

Der zeitliche Verlauf des von dem Detektor 22 abgeleiteten Photostromes besteht aus einer Serie von nicht-überlappenden Rechteckimpulsen, von denen jeder mit einer vorgegebenen Wellenlänge korrespondiert und in einer festen Phasenbeziehung zu Impulsmustern steht, die mit anderen Wellenlängen korrespondieren. Ein Dekodieren oder Separieren dieser Impulszüge wird durch ein Indexsignal unterstützt, das von einem Schlüssel-

generator  
impuls/abgeleitet wird, der mit einer rotierenden Chopper-Scheibe gekoppelt ist. Fig. 3 zeigt einen repräsentativen Signalverlauf, der aus der oben beschriebenen Anordnung stammt. Ein vom Index-generator 34 abgeleitetes Indexsignal ist zur Synchronisierung der aufeinanderfolgenden Signalverlaufproben in geeigneten Schaltungen verfügbar. Die Verarbeitung derartiger Daten liegt nicht im Bereich der vorliegenden Erfindung und wird daher nicht näher erläutert.

Bei dem oben beschriebenen Gerät kann eines der Wellenlängenintervalle dazu ausgewählt werden, als Bezugsgröße zu dienen. In Fig. 4 ist ein Doppelstrahlssystem für abwechselndes Durchlassen des einfallenden polychromatischen Lichtes durch eine Proben- und eine Referenzzelle hindurch gezeigt. Die Substitution dieses Gerätes für die korrespondierenden Komponenten des Gerätes der Fig. 1 ist unkompliziert. Bei diesem Doppelstrahlssystem fällt das Licht von der Lampe 10 auf einen Spiegel 40, der das Licht auf einen Teil 42a eines rotierenden Choppers 42 richtet. Das von diesem Chopperteil durchgelassene Licht wird von einem ringförmigen Spiegel 46, der die Chopperwelle 47 umgibt, reflektiert. Das von dem Spiegel 46 reflektierte Licht wird von einer Referenzzelle 48 durchgelassen und dann von Teil 42 b des Choppers 42 zu einem weiteren fokussierenden Spiegel 50 reflektiert und zu einer Oberkreuzung am Eintrittsschlitz 16 gerichtet. Das von dem Chopperteil 42a reflektierte Licht wird zu einem Spiegel 52 gerichtet, der hinsichtlich des Spiegels 46 und der Ebene des Choppers 42 symmetrisch angeordnet ist. Das von dem Spiegel 52 reflektierte Licht wird innerhalb einer Probenzelle 49 fokussiert und von dieser durchgelassen. Das von der Probenzelle 49 auf den Chopperteil 42b einfallende Licht wird abwechselnd mit dem von der Referenzzelle 48 durchgelassenen Licht von diesem Chopperteil weitergeleitet. Das von der Probenzelle durchgelassene Licht trifft, nachdem es vom Chopperteil 42b durchgelassen wurde, auf einem gemeinsamen Weg mit dem von der Referenzzelle durchgelassenen Licht auf den fokussierenden Spiegel 50. Folglich überträgt das System nach Fig. 1 vom Eintritts-

schlitz 16 an längs des optischen Weges abwechselnd den Lichtstrom von der Probenzelle und der Referenzzelle, was zu einem Signalverlauf führt, wie er in Fig. 5 dargestellt ist. Ein derartiges System verwendet vorzugsweise kleine kreisförmige Öffnungen, wie in Fig. 6 gezeigt, wobei die mehrere Schlitze definierende Platte 20 durch eine Platte 20' ersetzt ist und wobei jeder der Schlitze 22a, 22b ... durch ein Paar von Öffnungen 22Sa und 22Ra; 22SB und 22Rb; ... 22Se und 22Re ersetzt ist. Die entsprechenden Öffnungen mit den Bezugszeichen S (Probe; Sample) und R (Referenz) sind ausreichend klein und winkelmäßig ausreichend versetzt, so daß sie zu irgendeinem gegebenen Zeitpunkt nur das Licht von der Probenzelle oder der Referenzzelle durchlassen. Es ist zu erkennen, daß der den Chopper 42 antreibende Motor 44 mit dem Motor 26 synchronisiert sein muß, entsprechend der für jede Wellenlänge gewünschten Anzahl von Wiederholungen von Proben- und Referenzsignal. Folglich arbeitet bei einem Probe-Referenz-Paar pro Wellenlänge und bei einem Chopper mit sechs Sektoren der Motor 44 mit einer Drehfrequenz von  $6f$  (wobei  $f$  die Frequenz des Choppers 24 ist). Für  $n$  Probe-Referenz-Paare muß der Chopper 44 bei  $6nf$  arbeiten.

Fig. 7 zeigt ein Ausführungsbeispiel ähnlich dem der Fig. 1. Ein Probe-Referenz-Chopper 60 enthält eine Lichtquelle 62, optische Elemente 64 und einen Probe-Referenz-Folgesteuer-Wähler 66. Letzterer kann in Form von Fig. 4 aufgebaut sein oder gemäß irgend einer bekannten Konstruktion, die für die Zwecke der Beleuchtung von Abtast- und Referenzzellen mit bekannter relativer Intensität bei irgend einer gegebenen Wellenlänge geeignet ist. Der Einfachheit der Darstellung halber ist jedoch nur eine einzige Zelle dargestellt. Ein sphärischer Spiegel 68 richtet das durchgelassene Licht auf ein Dispersions-Element 70 und von dort auf einen sphärischen Spiegel 72. Das Dispersions-Element 70 kann entweder ein ebenes Gitter oder ein Prisma sein. Wählt man ein Prisma für das Dispersions-Element 70, so ermöglicht dies eine bessere Wirksamkeit für einen Betrieb im ultravioletten Bereich. Die Wahl eines Prismas verringert auch die spektralen Komplexitäten, die durch Gitterspektren höherer Ordnung eingeführt werden können. Das von

dem sphärischen Spiegel 72 reflektierte Licht wird dann auf ein Subsystem 74 gerichtet, das Wellenlängen-Chopper-Optiken und einen Detektor, ähnlich wie in Verbindung mit Fig. 1 beschrieben, enthält. Dieses Subsystem 74 ist im wesentlichen so aufgebaut, wie oben beschrieben.

In Fig. 8 ist noch ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung dargestellt. Es enthält ein System mit Dispersion Null, wobei die verschiedenen Wellenlängen durch einen Satz von entsprechenden Rückstrahlen an einer Zwischenposition selektiert werden, und zwar in ähnlicher Weise, wie bei den vorhergehenden Ausführungsbeispielen beschrieben. Die selektierten Wellenlängen werden nacheinander durch den Monochromator hindurch rückgestrahlt und treten durch einen einzigen festen Austrittsschlitz aus, der ein relativ kleines Bild auf der Detektorphotokathode liefert. Hiermit kann man ein System wie das nach Fig. 4 kombinieren, um eine Doppelzellenanordnung am Eintritts- oder Austrittsschlitz des Monochromators zu erhalten.

FIG. 4

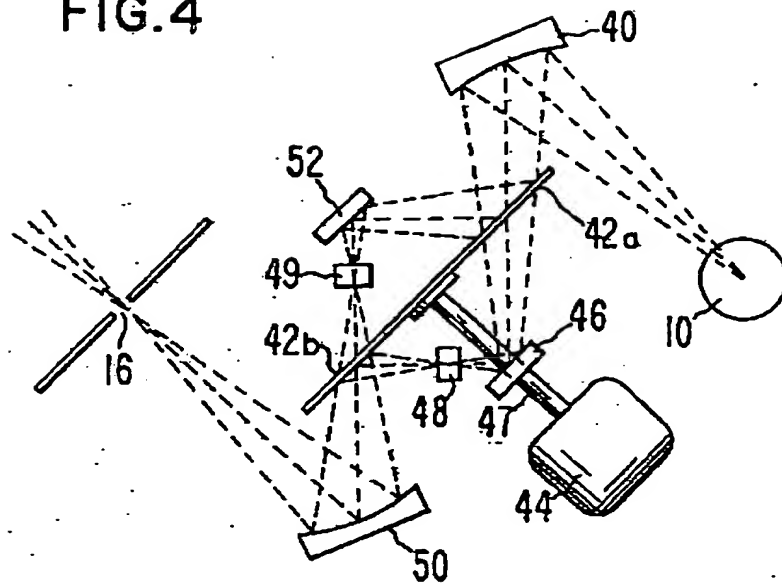


FIG. 5

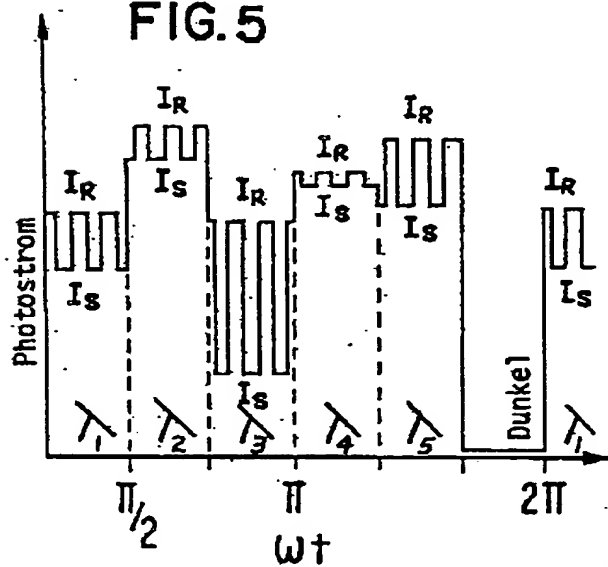
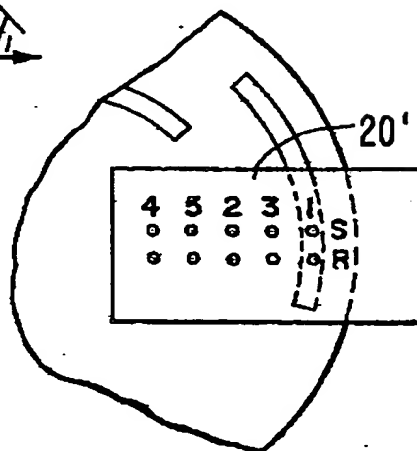
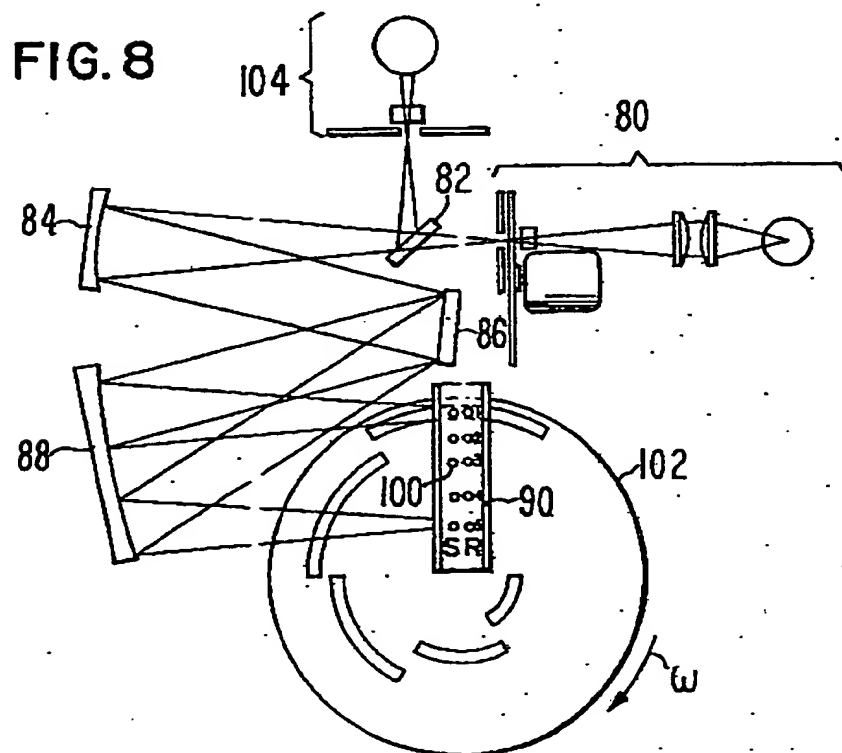
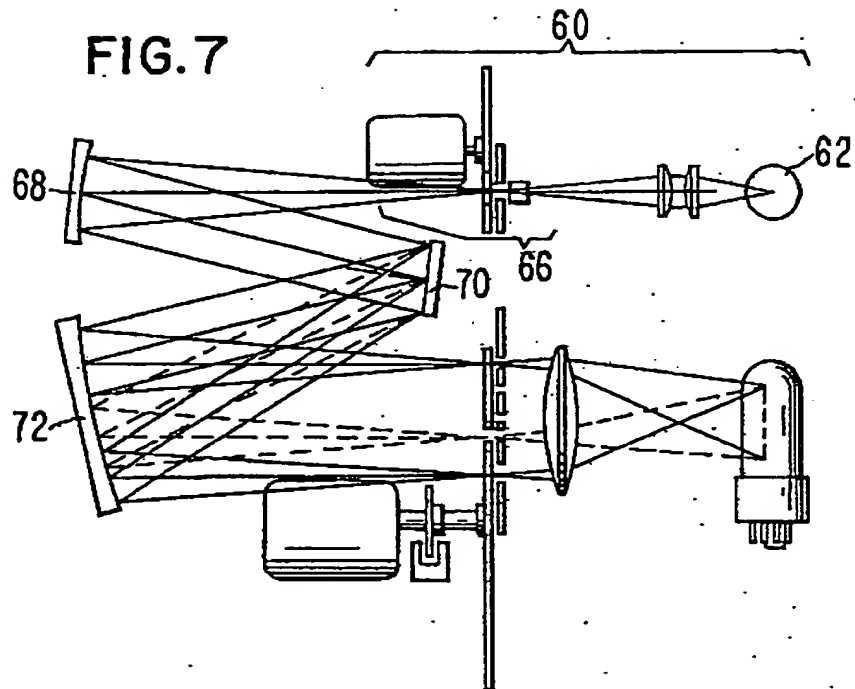


FIG. 6







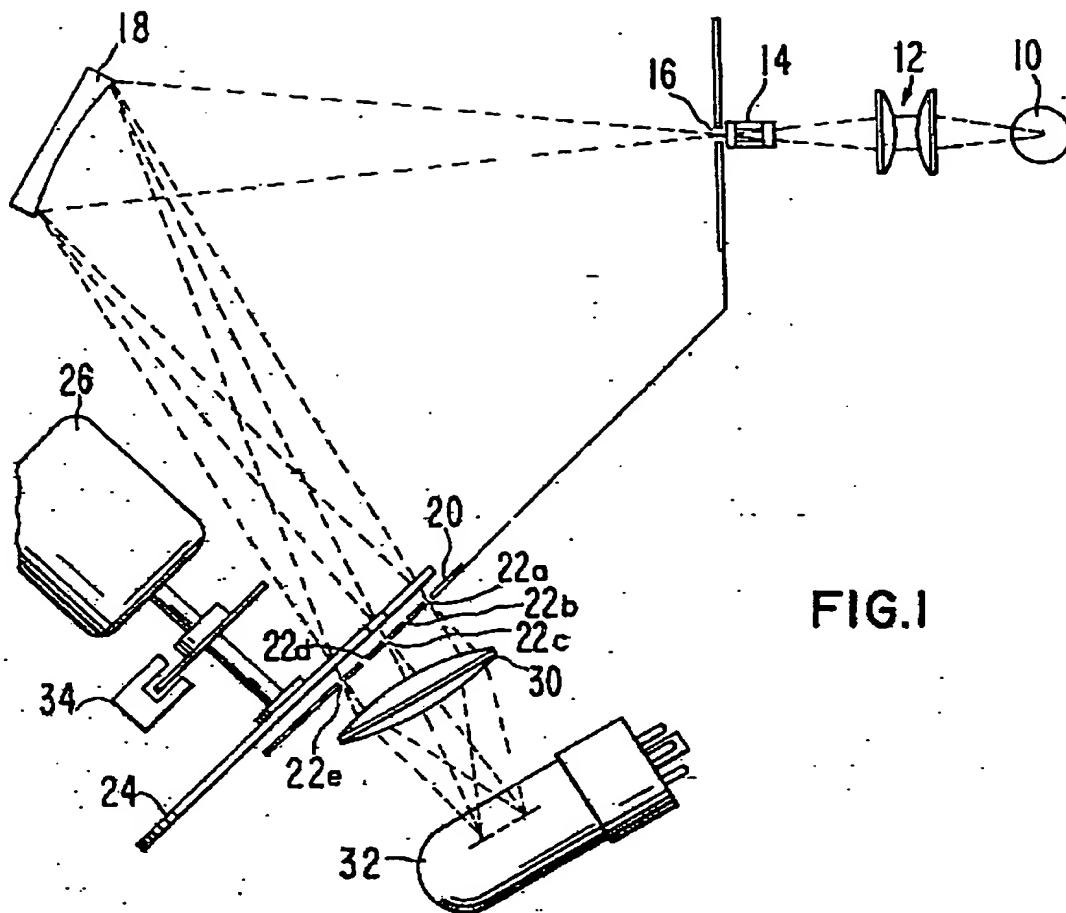


FIG. 1

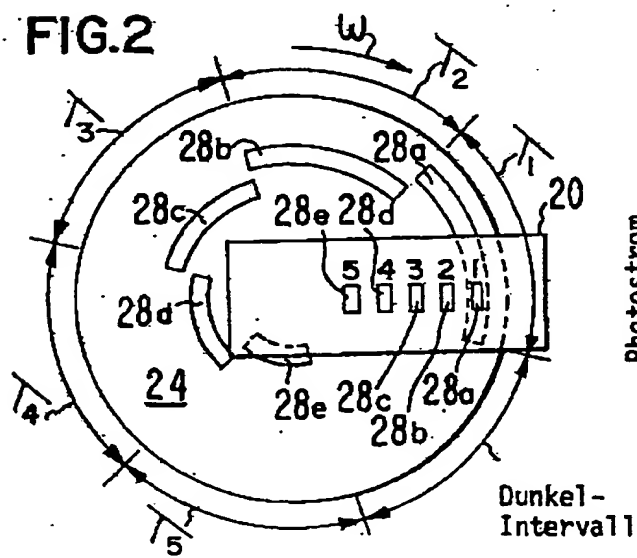


FIG. 2

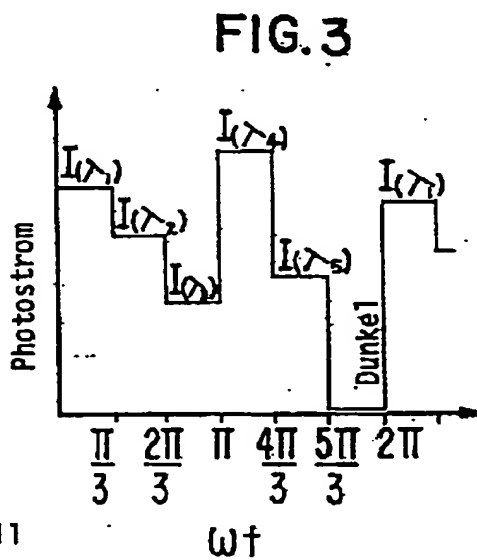


FIG. 3